

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-181456

(P2003-181456A)

(43) 公開日 平成15年7月2日(2003.7.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 2 F 1/461		C 0 2 F 1/46	Z A B 4 D 0 4 0
1/46	Z A B	3/28	A 4 D 0 6 1
3/28			B
		3/34	1 0 1 C
3/34	1 0 1		1 0 1 D

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-388653(P2001-388653)

(22) 出願日 平成13年12月21日(2001.12.21)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 柳下 立夫

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 小木 知子

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 澤山 茂樹

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

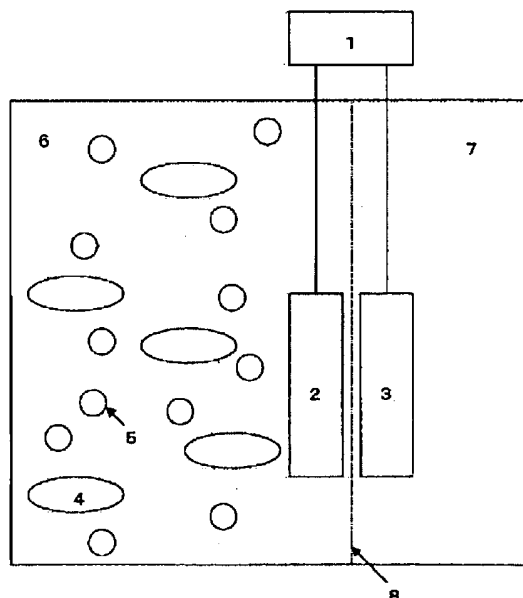
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メディエータを用いた生物電気化学的廃水処理方法

(57) 【要約】

【課題】 高効率な生物電気化学的な脱窒反応を行う方法を提供する。

【解決手段】 硝酸、亜硝酸を含む廃水に、酸化還元が可能な人工的化学物质(メディエータ)及び脱窒菌を加え、電気化学的に還元したメディエータの還元力を用いて脱窒反応を行い、硝酸、亜硝酸を還元処理する生物電気化学的廃水処理方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】硝酸、亜硝酸を含む廃水に、酸化還元が可能な人工的化学物質（メディエータ）及び脱窒菌を加え、電気化学的に還元したメディエータの還元力を用いて脱窒反応を行い、硝酸、亜硝酸を還元処理する生物電気化学的廃水処理方法。

【請求項2】隔膜により隔離された陰極槽に、硝酸、亜硝酸を含む廃水とメディエータと脱窒菌を含む陰極溶液を入れ、陽極槽に陽極溶液を入れ、陰極と陽極に電流を流すことにより、硝酸、亜硝酸を還元処理する請求項1に記載した生物電気化学的廃水処理方法。

【請求項3】脱窒菌を陰極上に固定化して用いる請求項2に記載した生物電気化学的廃水処理方法。

【請求項4】隔膜により隔離された陰極槽および陽極槽からなり、脱窒菌、メディエータとともに懸濁させて陰極槽に分散させ、陰極と陽極に電流を流すことにより、硝酸、亜硝酸を還元処理する生物電気化学的廃水処理装置。

【請求項5】隔膜により隔離された陰極槽および陽極槽からなり、脱窒菌を陰極上に固定化し、陰極と陽極に電流を流すことにより、硝酸、亜硝酸を還元処理する生物電気化学的廃水処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、廃水等に含まれる硝酸、亜硝酸を還元処理する方法及び装置に関する。より詳しくは、化学工場や廃棄物処分場等から出される排水中に含まれる硝酸、亜硝酸を、人工的な化学物質（メディエータ）を用いて生物電気化学的に還元処理する生物電気化学的廃水処理方法及びその装置に関する。処理対象としては、化学工場や廃棄物・廃水処理場等から出される硝酸、亜硝酸を含んだ排水一般である。

## 【0002】

【従来技術及びその問題点】従来、排水中の硝酸、亜硝酸の処理には、脱窒菌に過剰（当量の3倍以上）のメタノールや酢酸等を添加して行っている。しかしながらこの処理法では、反応で使われなかった大量のメタノールが残留し、脱窒反応の後段にメタノールの処理を必要とした。

【0003】特願平07-323169において、メタノールを必要としない、生物電気化学的な脱窒反応方法が公開されており、学術論文（Sakakibara Y, Araki K, Tanaka T, Watanabe T, Kuroda M: 1994. Denitrification and neutralization with an electrochemical and biological reactor. Wat. Sci. Tech. 30; 151-155等）も公表されている。これらの方法では、水の電気分解を行って生産した水素を脱窒菌に供給して脱窒反応を行う。しかしながら水素は水への溶解度が低いため、これらの方法では電極で発生した水素を効率よく利用するため、電極上に微生物の固定化を行わなくてはならな

い。そのため反応は電極近傍でのみ行われ、脱窒処理量や脱窒処理速度が電極面積で制限され、また装置も複雑化していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来法の問題点を解決することを目的とするものであり、前記のような従来法とは異なり、適当なメディエータを用いて、電気化学的に脱窒菌による脱窒反応を効率よく行わせることをその課題としている。

【0005】なお、本明細書で言う「メディエータ」とは、生物の基質や生物反応には直接関与しない人工的な化学物質であり、かつ、酸化反応および還元反応を行うことができる化学物質をいう。本発明において用いられる代表的なメディエータとしては、メチルピオロゲンや1,4-ベンゾキノ、2-ヒドロキシ-1,4-ベンゾキノ等がある。

【0006】また、本明細書で言う「脱窒菌」とは、脱窒反応を行うことができる微生物又は微生物群で、代表的なバクテリアとしてPseudomonas denitrificans等がある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、電極と細胞内の反応間での電子の運搬を可能とする人工的なメディエータを用いることを特徴とする硝酸、亜硝酸の脱窒処理方法を提供する。

【0008】メディエータは溶液中に溶解しており、電極と生物内の反応への電子の運搬を繰り返すことができる。したがって、長期間安定なメディエータを用いることにより、メディエータが系外に流出しない限り、運転途中で新たにメディエータを添加する必要はない。

【0009】本法では、溶解したメディエータと溶液中に懸濁した脱窒菌との均一な反応になり、高速度で硝酸、亜硝酸を除去することができる。なお、メディエータは単独または脱窒菌とともに電極上に固定化することもできる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明に関わる生物電気化学的廃水処理方法及びその装置の実施の形態を実施例に基づいて図面を参照して説明する。

【0011】本発明は、人工的なメディエータを用いて、生物電気化学的に脱窒反応を行わせ、硝酸、亜硝酸を処理する方法である。

【0012】本発明の生物電気化学的廃水処理方法及びその装置において、対象となる排水は、主に化学工場等や廃棄物処理場の硝酸、亜硝酸を含んだ廃水である。本発明の実施の形態とまとめると以下のとおりである。

(1) 硝酸、亜硝酸を含む廃水に、酸化還元が可能な人工的化学物質（メディエータ）及び脱窒菌を加え、電気化学的に還元したメディエータの還元力を用いて脱窒反応を行い、硝酸、亜硝酸を還元処理する生物電気化学

的廃水処理方法。

(2) 隔膜により隔離された陰極槽に、硝酸、亜硝酸を含む廃水とメディエータと脱窒菌を含む陰極溶液を入れ、陽極槽に陽極溶液を入れ、陰極と陽極に電流を流すことにより、硝酸、亜硝酸を還元処理する上記1に記載した生物電気化学的廃水処理方法。(3) 脱窒菌を陰極上に固定化して用いる上記2又に記載した生物電気化学的廃水処理方法。

(4) 隔膜により隔離された陰極槽および陽極槽からなり、脱窒菌、メディエータともに懸濁させて陰極槽に分散させ、陰極と陽極に電流を流すことにより、硝酸、亜硝酸を還元処理する生物電気化学的廃水処理装置。

(5) 隔膜により隔離された陰極槽および陽極槽からなり、脱窒菌を陰極上に固定化し、陰極と陽極に電流を流すことにより、硝酸、亜硝酸を還元処理する生物電気化学的廃水処理装置。

【0013】(実施例)図1は、本発明に関わる生物電気化学的廃水処理方法及びその装置の実施例を説明するための図である。図1において、1はポテンシostat等の電源、2は陰極、3は陽極、4は脱窒菌、5はメディエータ、6は陰極溶液、7は陽極溶液、8は隔膜をそれぞれ示す。

【0014】硝酸、亜硝酸を含んだ陰極溶液6と陽極溶液7はイオン交換膜等の隔膜8により分離されており、陰極溶液6に脱窒菌4とメディエータ5が懸濁、溶解している。

【0015】陽極3は白金、炭素等任意の電極で構わないが、陰極2はメディエータと反応性の良い電極を選択すべきである。

【0016】陰極溶液6内は、空気などを供給しないようにして嫌気状態に保ち、用いた脱窒菌4の生育に適し\*

表1

時間(h)	120ppm酢酸		0.5mM HNQ	
	硝酸(ppm-N)	亜硝酸(ppm-N)	硝酸(ppm-N)	亜硝酸(ppm-N)
0	60.0	60.0	60.0	60.0
2	54.7	23.6	50.4	27.7
4	38.5	14.8	33.2	7.8
6	23.0	4.9	26.7	0
8	14.6	0	12.7	0

【0023】以上、本発明に関わる生物電気化学的脱窒処理方法の実施の形態を、実施例に基づいて説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

【0024】実施例ではバッチ式を示したが、浸透膜等を用いた連続式脱窒処理を行うことができる。

【0025】実施例では脱窒菌、メディエータともに溶液中に懸濁、溶解させたが、例えばポリイオン複合膜等で脱窒菌またはメディエータ、もしくはその両方を電極上に固定化することができる。

【0026】

\*た温度、一般的には30℃～40℃内に保ち、ポテンシostat1により十分にメディエータ5を還元できる電位を陰極2に印可して、硝酸、亜硝酸を還元処理する。

【0017】(作用)図1に従って、本発明に関わる処理装置の作用及び処理方法を説明する。硝酸、亜硝酸を含んだ陰極溶液6を電気化学セルに供給する。

【0018】ポテンシostat1によって、陰極2で還元されたメディエータ5が脱窒菌4へ還元力を供給する。脱窒菌4はこの還元力を用いて、硝酸、亜硝酸を還元処理する。

【0019】脱窒菌内で酸化されたメディエータは、細胞外に出て、電極で再度還元されることによりさらなる反応を進ませる。

【0020】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。陰極溶液槽、陽極溶液槽ともに15 mlの容積を持った電気化学セル中に、陰極溶液として60 ppm-Nの硝酸イオンまたは亜硝酸イオン、120ppmの酢酸または0.5mMの2-hydroxy-1,4-naphthoquinone (HNQ)、そして*Psseudomonas denitrificans* ( $4 \times 10^{10}$  cells)を50 mMのリン酸緩衝液に懸濁・溶解した10 mlの溶液を満たし、陽極溶液として同様のリン酸緩衝液10 mlを供給した。陰極として炭素繊維電極、陽極として白金電極を用いた。電気化学セルを30℃に一定になった恒温槽に入れ、窒素ガスを用いて陰極溶液を脱気しながら、Ag/AgCl参照電極に対して-0.7 Vの電位を陰極に印可した。陰極溶液中の硝酸、亜硝酸の濃度をHPLCを用いて測定した。

【0021】硝酸、亜硝酸の濃度の経時変化を表1に示す。硝酸、亜硝酸ともにHNQによる還元力供与では酢酸添加の場合と同等もしくはより早く減少した。

【0022】

40※【本発明の効果】本発明によれば、脱窒反応の還元力として有機物の添加を必要とせず、溶液中で均一反応を行うことができ、簡略なシステムと高い反応性を特徴とする生物電気化学的脱窒処理方法となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に関わる生物電気化学的脱窒処理方法を実施するための装置の1例を示す図。

【符号の説明】

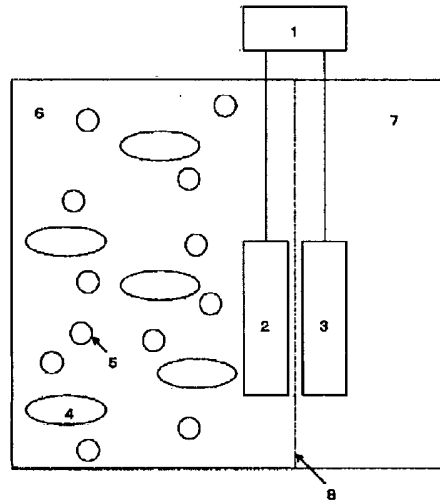
- 1 ポテンシostat等の電源
- 2 陰極
- 3 陽極

※50

- 4 脱窒菌  
5 メディエータ  
6 陰極溶液

- 7 陽極溶液  
8 隔膜

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 02 F 3/34

識別記号

F I  
C 02 F 1/46

テーマコード(参考)

101A

(72)発明者 塚原 建一郎  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 宮埜 理那子  
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
人産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム(参考) 4D040 AA04 AA34 AA61 BB91  
4D061 DA08 DB19 DC15 EA02 EB01  
EB02 EB13 EB29 EB30 EB39  
ED20 GC14 GC20

PAT-NO: JP02003181456A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003181456 A

TITLE: METHOD FOR BIO-ELECTROCHEMICALLY  
TREATING WASTE WATER  
USING MEDIATOR

PUBN-DATE: July 2, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAGISHITA, TATSUO	N/A
OGI, TOMOKO	N/A
SAWAYAMA, SHIGEKI	N/A
TSUKAHARA, KENICHIRO	N/A
MIYANO, RINAKO	N/A

INT-CL (IPC): C02F001/461, C02F001/46 , C02F003/28 ,  
C02F003/34

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method in which high efficiency bio-electrochemical denitrification reaction is carried out.

SOLUTION: In the method for bio-electrochemically treating waste water, an artificial chemical substance (mediator) capable of oxidation-reduction and denitrifying bacteria are added to waste water containing nitric acid and nitrous acid and denitrification reaction is carried out using the reducing power of an electrochemically reduced mediator to reduce the nitric acid and nitrous acid.

COPYRIGHT: (C)2003, JPO

----- KWIC -----

International Classification, Main - IPCO (1):  
C02F001/461

International Classification, Secondary - IPCX (2):  
C02F003/28